



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 44 45 546 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A 01 N 37/02

②① Aktenzeichen: P 44 45 546.1  
②② Anmeldetag: 20. 12. 94  
④③ Offenlegungstag: 27. 6. 96

DE 44 45 546 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Reckmann, Udo, Dipl.-Biol. Dr., 40764 Langenfeld,  
DE; Stenzel, Klaus, Dipl.-Biol. Dr., 40595 Düsseldorf,  
DE; Dutzmann, Stefan, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 40721  
Hilden, DE; Dahmen, Peter, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 41470  
Neuss, DE

⑤④ Verwendung von Laurinsäureestern als wirkungssteigernde Stoffe

⑤⑦ Laurinsäureester der Formel  
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}-\text{R}$   
in welcher  
R für 2-Ethyl-hexyl oder für Isopropyl steht,  
lassen sich sehr gut zur Wirkungssteigerung agrochemi-  
scher Wirkstoffe verwenden.

DE 44 45 546 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die neue Verwendung von bestimmten bekannten Laurinsäureestern zur Wirkungssteigerung von agrochemischen Wirkstoffen.

Es ist allgemein bekannt, daß viele agrochemische Wirkstoffe, insbesondere solche mit systemischer Wirkung, in die Pflanze penetrieren müssen, damit sie ihre Aktivität gleichmäßig in der ganzen Pflanze entfalten können. Für Herbizide ist die Aufnahme in die Pflanze entweder über die Blätter oder die Wurzel eine zwingende Voraussetzung dafür, daß die gewünschte Wirkung erzielt werden kann. Bei der Wirkstoffaufnahme über die Blätter muß die Penetrationsbarriere der Cuticula von den Wirkstoffen überwunden werden. Außerdem ist es wichtig, daß die agrochemischen Wirkstoffe schnell und über eine möglichst große Oberfläche verteilt in die Pflanze eindringen, da sonst die Gefahr besteht, daß die aktiven Komponenten durch Regen abgewaschen werden.

Weiterhin ist allgemein bekannt, daß manche in Pflanzenschutzmitteln verwendeten Additive, wie zum Beispiel Tenside, Mineralöle und Pflanzenöle, das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in die Pflanze fördern und dadurch die Aktivität der Wirkstoffe steigern können. Die Additive können im Einzelfall die Benetzbarkeit verstärken, eine bessere Verteilung des Spritzbelages auf der Oberfläche (= Spreitung) der Pflanze herbeiführen, die Verfügbarkeit des Wirkstoffes im eingetrockneten Spritzrückstand durch sogenanntes Anlösen erhöhen oder direkt die Penetration des Wirkstoffes durch die Cuticula fördern. Die Additive werden dabei entweder direkt in die Formulierung eingebaut, — was nur zu einem begrenzten Prozentsatz möglich ist —, oder aber im Tankmixverfahren der jeweiligen Spritzbrühe zugefügt.

Ferner ist schon bekannt, daß sich bestimmte Dicarbonsäureester und Ester langkettiger Carbonsäuren als Penetrationsförderer für agrochemische Wirkstoffe verwenden lassen (vgl. EP-OS 0 579 052 und EP-OS 0 596 316). So eignen sich zum Beispiel Adipinsäure-di-(2-ethyl-hexyl)-ester oder Isopropylmyristat, um das Eindringen von Wirkstoffen in Pflanzen zu erleichtern. Die Wirkung dieser Additive ist aber bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer befriedigend. Außerdem lassen sich diese Additive nicht bei allen Wirkstoffen gleich gut zur Steigerung der Aktivität einsetzen.

Es wurde nun gefunden, daß sich Laurinsäureester der Formel



in welcher R für 2-Ethyl-hexyl oder Isopropyl steht, sehr gut zur Wirkungssteigerung agrochemischer Wirkstoffe verwenden lassen.

Die Erfindung betrifft daher den Einsatz von Laurinsäureestern der Formel (I) für den angegebenen Zweck. Außerdem betrifft die Erfindung Pflanzenbehandlungsmittel, die

- mindestens einen Laurinsäureester der Formel (I),
- mindestens einen agrochemischen Wirkstoff und
- übliche Zusatzstoffe

enthalten.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäß verwendbaren Laurinsäureester der Formel (I) auf agrochemische Wirkstoffe einen wesentlich besseren wirkungssteigernden Einfluß ausüben als Adipinsäure-di-(2-ethylhexyl)-ester oder Isopropylmyristat, welches konstitutionell ähnliche, vorbekannte Stoffe sind, die für den gleichen Zweck einsetzbar sind.

Die Verwendung von Laurinsäureestern der Formel (I) als Wirkungsverbesserer in Formulierungen agrochemischer Wirkstoffe weist eine Reihe von Vorteilen auf. So handelt es sich bei den Laurinsäureestern der Formel (I) um Substanzen, die problemlos zu handhaben und auch in größeren Mengen verfügbar sind. Sie lassen sich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen und sind biologisch abbaubar. Ferner wird durch den Einsatz von Laurinsäureestern der Formel (I) die Wirksamkeit von agrochemischen Stoffen erhöht. Das bedeutet, daß die herkömmlichen Aufwandmengen an Pflanzenschutzmitteln reduziert werden können, ohne daß die Wirksamkeit vermindert wird.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Laurinsäureester sind durch die Formel (I) definiert. Es handelt sich dabei um Laurinsäure-(2-ethyl-hexyl)-ester und Laurinsäure-isopropylester.

Die Laurinsäureester der Formel (I) sind bekannt (vgl. DE-OS 38 41 609, Phytochemistry 21 (7), 1788—1791, DE-OS 25 30 334, WO 85-05 066 und JP-OS 63-173 225).

Unter agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

2-Aminobutan; 2-Ahilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl] acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chiozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifluzimol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram, 8-tert-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxa-spiro-[4,5]decan, N-(R)-(1-(4-Chlorphenyl)-ethyl)-2,2-dichlor-1-ethyl-3t-methyl-1r-cyclopropancarbonsäureamid (Diastereomeregemisch oder einzelne Isomere), [2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbinsäure-1-methylethylester und 1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid.

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othililone, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Manycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[[[6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isafenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, Nitenpyram, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetraclorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

Anilide, wie z. B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxyalkansäureester, wie z. B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyp-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z. B. Chlorthidazon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Meta-

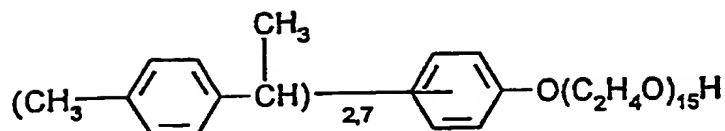
zachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z. B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuronethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z. B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinclorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

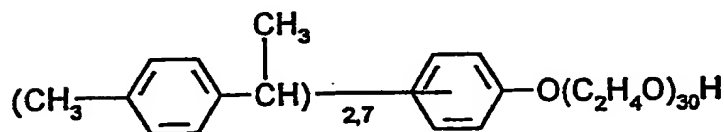
Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Mitteln vorhanden sein können, kommen oberflächenaktive Stoffe, organische Verdünnungsmittel, Säuren, Kältestabilisatoren, Haftmittel und Farbstoffe in Frage.

Dabei kommen als oberflächenaktive Stoffe nichtionogene, anionische, kationische und zwitterionische Emulgatoren in Betracht. Zu diesen Stoffen gehören Umsetzungsprodukte von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettalkoholen, Fettaminen, Alkylphenolen oder Alkylarylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, sowie deren Schwefelsäureester, Phosphorsäure-mono-ester und Phosphorsäure-di-ester, ferner Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid, weiterhin Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, Tetra-alkyl-ammoniumhalogenide, Trialkylaryl-ammoniumhalogenide und Alkylamin-sulfonate. Die Emulgatoren können einzeln oder auch in Mischung eingesetzt werden. Vorzugsweise genannt seien Umsetzungsprodukte von Rizinusöl mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1 : 20 bis 1 : 60, Umsetzungsprodukte von C<sub>6</sub>—C<sub>20</sub>-Fettalkoholen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1 : 5 bis 1 : 50, Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1 : 2 bis 1 : 20, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Phenol mit 2 bis 3 Mol Styrol und 10 bis 50 Mol Ethylenoxid, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Phenol mit 2 bis 3 Mol Vinyltoluol und 10 bis 50 Mol Ethylenoxid, Umsetzungsprodukte von C<sub>8</sub>—C<sub>12</sub>-Alkylphenolen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1 : 5 bis 1 : 30, Alkylglykoside, C<sub>8</sub>—C<sub>16</sub>-Alkylbenzol-sulfonsäuresalze, wie z. B. Calcium-, Monoethanolammonium-, Di-ethanolammonium- und Tri-ethanolammonium-salze.

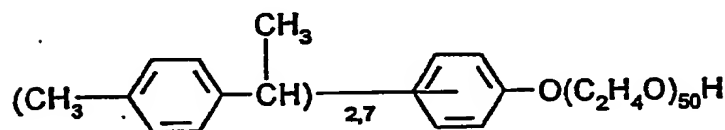
Die in der Praxis verwendeten Emulgatoren aus der Gruppe der Alkylaryl-polyglykol-Ether sind häufig Gemische aus mehreren Verbindungen. Insbesondere handelt es sich hierbei um Gemische aus Stoffen, die sich durch den Substitutionsgrad an dem mit der Oxyethylen-Einheit verbundenen Phenylring und die Zahl der Oxyethylen-Einheiten unterscheiden. Dadurch errechnen sich für die Zahl der Substituenten am Phenylring auch gebrochene Zahlen als Mittelwerte. Beispielsweise erwähnt seien Substanzen, für die sich folgende durchschnittliche Zusammensetzungen ergeben:



5

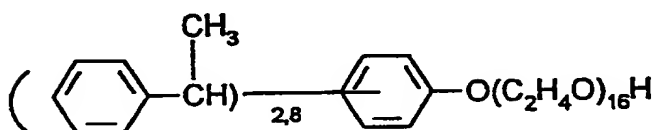


10



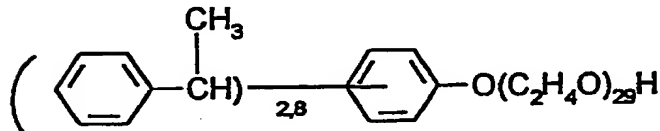
15

20



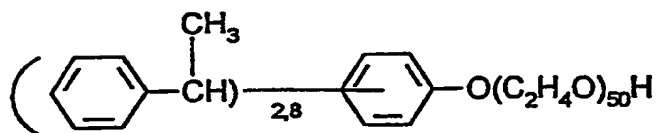
25

30



35

40



45

Als organische Verdünnungsmittel können in den erfindungsgemäßen Mitteln alle üblicherweise für derartige Zwecke einsetzbaren polaren und unpolaren organischen Solventien vorhanden sein. Vorzugsweise in Betracht kommen Ketone, wie Methyl-isobutyl-keton und Cyclohexanon, ferner Amide, wie Dimethylformamid weiterhin cyclische Verbindungen, wie N-Methyl-pyrrolidon, N-Octyl-pyrrolidon, N-Dodecyl-pyrrolidon, N-Octyl-caprolactam, N-Dodecyl-caprolactam und  $\gamma$ -Butyrolacton, darüber hinaus stark polare Solventien, wie Dimethylsulf-oxid, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, außerdem Ester, wie Propylenglykol-monomethyletheracetat, Adipinsäure-dibutylester, Essigsäure-hexylester, Essigsäure-heptylester, Zitronensäure-tri-n-butylester und Phthalsäure-di-n-butylester, und weiterhin Alkohole, wie Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol, n- und i-Amylalkohol, Benzylalkohol und 1-Methoxy-2-propanol.

50

55

Als Säuren können in den erfindungsgemäßen Mitteln alle üblicherweise für derartige Zwecke einsetzbaren anorganischen und organischen Säuren vorhanden sein. Vorzugsweise in Frage kommen aliphatische und aromatische Hydroxycarbonsäuren, wie Citronensäure, Salicylsäure, Weinsäure und Ascorbinsäure.

60

Als Kältestabilisatoren können in den erfindungsgemäßen Mitteln alle üblicherweise für diesen Zweck geeigneten Stoffe enthalten sein. Vorzugsweise in Frage kommen Harnstoff- Glycerin und Propylenglykol.

Als Haftmittel können in den erfindungsgemäßen Mitteln alle üblicherweise für diesen Zweck geeigneten Stoffe eingesetzt werden. Vorzugsweise in Betracht kommen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere, wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und auch synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

65

Als Farbstoffe können in den erfindungsgemäßen Mitteln alle für Pflanzenbehandlungsmittel üblicherweise einsetzbaren Farbstoffe enthalten sein.

Im übrigen kann in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln Wasser enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel können als Spritz-, Sprüh-, Gieß- oder Beizmittel eingesetzt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Laurinsäureestern der Formel (I) zur Steigerung der Wirksamkeit agrochemischer Wirkstoffe können die Konzentrationen an Laurinsäureestern innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegen die Konzentrationen an Laurinsäureestern der Formel (I) in den Formulierungen zwischen 1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 5 und 70 Gewichtsprozent. In den anwendungsfertigen Zubereitungen liegen die Konzentrationen an Laurinsäureestern der Formel (I) in wäßrigen Systemen im allgemeinen zwischen 0,001 und 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2 Gewichtsprozent, und in öligen Systemen im allgemeinen zwischen 0,001 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,1 und 70 Gewichtsprozent.

Auch das Verhältnis von agrochemischen Wirkstoffen zu Laurinsäureestern der Formel (I) kann innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegt das Gewichtsverhältnis zwischen agrochemischem Wirkstoff und Laurinsäureester der Formel (I) zwischen 1 : 0,01 und 1 : 1000, vorzugsweise zwischen 1 : 0,05 und 1 : 300.

Die Mengen an agrochemischen Wirkstoffen, Laurinsäureestern der Formel (I) und weiteren Zusatzstoffen können in den Formulierungen bzw. in den anwendungsfertigen Zubereitungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie liegen in der Größenordnung wie es üblicherweise in derartigen Formulierungen bzw. Zubereitungen der Fall ist.

Die Laurinsäureester der Formel (I) können entweder in die Formulierungen gegeben werden oder aber den anwendungsfertigen Zubereitungen im Tankmix-Verfahren hinzugefügt werden. Die Laurinsäureester der Formel (I) können entweder als solche oder in Form von Lösungen in oberflächenaktiven Stoffen eingesetzt werden. Die Herstellung der Formulierungen und der anwendungsfertigen Zubereitungen erfolgt nach üblichen Methoden.

Die gute wirkungssteigernde Aktivität der Laurinsäureester der Formel (I) geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die agrochemischen Stoffe bei alleiniger Ausbringung in niedrigen Aufwandsmengen in ihrer Wirkung Schwächen zeigen, geht aus den Tabellen der Verwendungsbeispiele eindeutig hervor, daß die Wirkung der Kombinationen aus agrochemischen Stoffen und Laurinsäureestern größer ist als die Summe der Wirkungen der einzelnen Komponenten.

Ein wirkungssteigernder Effekt liegt immer dann vor, wenn die Wirkung der Kombination aus agrochemischem Wirkstoff und Wirkungsförderer größer ist als die Summe der Wirkungen der einzelnen applizierten Stoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination aus agrochemischem Wirkstoff und Wirkungsförderer kann nach S.R. Colby wie folgt berechnet werden (vgl. Weeds 15 Seiten 20—22, 1967):

Wenn

X den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Stoffes A in einer Konzentration von m ppm,

Y den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Stoffes B in einer Konzentration von n ppm, und

E den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Stoffe A und B in Konzentrationen von m und n ppm bedeutet,

dann ist

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Ist die tatsächliche Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, das heißt, es liegt ein wirkungssteigernder Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad (E).

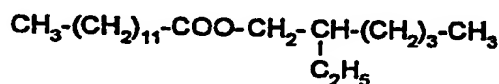
Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

#### Verwendungsbeispiele

In den folgenden Verwendungsbeispielen wurden die nachstehend angegebenen Substanzen eingesetzt.

#### Wirkungsförderer

(I-a)



## Agrochemische Wirkstoffe

- (II-1) [2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methyl-ethylester  
 (II-2) 1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid  
 (II-3) 8-tert.-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxaspiro[4,5]decan  
 (II-4) 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on

5

## Beispiel A

## Phytophthora-Test (Tomate)/protektiv

10

Zur Herstellung der zu prüfenden Zubereitungen werden

- a) 1 Gew.-Teil Wirkungsförderer mit 0,059 Gew.-Teilen Fettalkohol (C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>)-3-Glykolether und 0,041 Gew.-Teilen Calcium-n-dodecyl-benzolsulfonat und Butanol zu einer 67%igen Lösung vermischt,  
 b) 1 Gew.-Teil fungizider Wirkstoff mit 4,7 Gew.-Teilen Aceton und 0,3 Gew.-Teilen Alkylaryl-polyglykolether vermischt und  
 c) unter (a) und (b) aufgeführte Mischungen und Wasser in den jeweils gewünschten Mengenverhältnissen zusammengegeben.

15

20

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit den Zubereitungen besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert. Die Pflanzen werden in einer Inkubationskabine mit 100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20° C aufgestellt.

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

25

Um in diesem Versuch eine Wirkungssteigerung aufzuzeigen, wurden die Resultate nach der zuvor erwähnten Colby-Methode ausgewertet.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle A

30

## Phytophthora-Test (Tomate)/protektiv

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle	
<u>Bekannt:</u>			
(I-a)	300		1
(II-1)	1		8
<u>Erfindungsgemäß:</u>		<u>gefunden</u>	<u>berechnet*</u>
(I-a)	300		
+ }	+ }	62	9
(II-1)	1		

35

40

45

50

\*Berechnet nach der Colby-Methode

55

## Beispiel B

## Botrytis-Test (Bohne)/protektiv

60

Zur Herstellung der zu prüfenden Zubereitungen werden

- a) 1 Gew.-Teil Wirkungsförderer mit 0,059 Gew.-Teilen Fettalkohol (C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>)-3-glykolether und 0,041 Gew.-Teilen Calcium-n-dodecyl-benzolsulfonat und Butanol zu einer 67%igen Lösung vermischt,  
 b) 1 Gew.-Teil fungizider Wirkstoff mit 4,7 Gew.-Teilen Aceton und 0,3 Gew.-Teilen Alkylaryl-polyglykolether vermischt und

65

c) unter (a) und (b) aufgeführte Mischungen und Wasser in den jeweils gewünschten Mengenverhältnissen zusammengegeben.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit den Zubereitungen besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten, feuchten Kammer bei 20°C aufgestellt. 3 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet.

Um in diesem Versuch eine Wirkungssteigerung aufzuzeigen, wurden die Resultate nach der zuvor erwähnten Colby-Methode ausgewertet.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle B

## Botrytis-Test (Bohne)/protektiv

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle	
<u>Bekannt:</u>			
(I-a)	12,5	0	
(II-2)	12,5	2	
<u>Erfindungsgemäß:</u>		<u>gefunden</u>	<u>berechnet*</u>
(I-a)	12,5	54	2
+ }	+ }		
(II-2)	12,5		

\*Berechnet nach der Colby-Methode

## Beispiel C

## Plasmopara-Test (Rebe)/protektiv/Spritzfolge im Freiland

Zur Herstellung der zu prüfenden Zubereitungen werden

a) 1 Gew.-Teil Wirkungsförderer mit 0,059 Gew.-Teilen Fettalkohol (C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>)-3-glykolether und 0,041 Gew.-Teilen Calcium-n-dodecyl-benzolsulfonat und Butanol zu einer 67%igen Lösung vermischt,

b) 1 Gew.-Teil fungizider Wirkstoff mit 4,7 Gew.-Teilen Aceton und 0,3 Gew.-Teilen Alkylaryl-polyglykolether vermischt und

c) unter (a) und (b) aufgeführte Mischungen und Wasser in den jeweils gewünschten Mengenverhältnissen zusammengegeben.

Zur Prüfung auf Wirksamkeit gegenüber *Plasmopara viticola* werden 3-jährige Rebenpflanzen der Sorte Müller-Thurgau im Freiland mit den Zubereitungen in einer Spritzfolge mit 9- bis 11-tägigem Intervall bis zur Tropfnässe bespritzt.

Die Auswertung des Befalles der Reben mit falschem Mehltau erfolgte 4 Tage nach der vierten Behandlung.

Um in diesem Versuch eine Wirkungssteigerung aufzuzeigen, wurden die Resultate nach der zuvor erwähnten Colby-Methode ausgewertet.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.



Tabelle C

## Plasmopara-Test (Rebe)/protektiv

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle	
<u>Bekannt:</u>			5
(I-a)	2 700	0	10
(II-1)	63	25	15
<u>Erfindungsgemäß:</u>			
		<u>gefunden</u>	<u>berechnet*</u>
(I-a)	2 700		20
+ }	+ }	90	25
(II-1)	63		25

\*Berechnet nach der Colby-Methode

## Beispiel D

## Podosphaera-Test (Apfel)/protektiv

Zur Herstellung der zu prüfenden Zubereitungen werden

- 1 Gew.-Teil Wirkungsförderer mit 0,059 Gew.-Teilen Fettalkohol (C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>)-3-glykolether und 0,041 Gew.-Teilen Calcium-n-dodecyl-benzolsulfonat und Butanol zu einer 67%igen Lösung vermischt,
- 1 Gew.-Teil fungizider Wirkstoff mit 4,7 Gew.-Teilen Aceton und 0,3 Gew.-Teilen Alkylaryl-polyglykolether vermischt und
- unter (a) und (b) aufgeführte Mischungen und Wasser in den jeweils gewünschten Mengenverhältnissen zusammengegeben.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit den Zubereitungen besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltaueregers *Podosphaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Um in diesem Versuch eine Wirkungssteigerung aufzuzeigen, wurden die Resultate nach der zuvor erwähnten Colby-Methode ausgewertet.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle D

Podosphaera-Test (Apfel)/protektiv

5	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle	
10	<u>Bekannt:</u>			
	(I-a)	2 700	0	
15	(II-3)	100	43	
	<u>Erfindungsgemäß:</u>		<u>gefunden</u>	<u>berechnet*</u>
20	(I-a)	2 700		
	+        }	+        }	77	43
	(II-3)	100		

\*Berechnet nach der Colby-Methode

## Beispiel E

Test gegen dikotyle Unkräuter

Nachauflauf-Anwendung

Zur Herstellung der zu prüfenden Zubereitungen werden

- a) 1 Gew.-Teil Wirkungsförderer mit 0,059 Gew.-Teilen Fettalkohol (C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>)-3-glykolether und 0,041 Gew.-Teilen Calcium-n-dodecyl-benzolsulfonat und Butanol zu einer 67%igen Lösung vermischt,  
 b) 1 Gew.-Teil herbizider Wirkstoff in Form einer handelsüblichen Formulierung und  
 c) unter (a) und (b) aufgeführte Mischungen und Wasser in den jeweils gewünschten Mengenverhältnissen zusammengegeben.

Zur Prüfung auf herbizide Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit den Zubereitungen besprüht. Die Pflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei 23°C (Tag) bzw. 12°C (Nacht) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 50% aufgestellt.

14 Tage nach der Behandlung erfolgt die visuelle Bonitierung der herbiziden Wirkung. Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle E

Test gegen dikotyle Unkräuter (Chenopodium album/Nachauflauf-Anwendung)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle	5
<u>Bekannt:</u>			10
(II-4)	2 300	0	
<u>Erfindungsgemäß:</u>			15
(II-4)	2 300		
+ }	+ }	63	
(I-a)	3 000		20
Patentansprüche			25
1. Verwendung von Laurinsäureestern der Formel			
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}-\text{R} \quad (\text{I})$			
in welcher			30
R für 2-Ethyl-hexyl oder für Isopropyl steht,			
zur Wirkungssteigerung agrochemischer Wirkstoffe.			
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Nematizide, Herbizide oder Pflanzenwuchsregulatoren als agrochemische Wirkstoffe einsetzt.			
3. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an			35
— mindestens einem Laurinsäureester der Formel			
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}-\text{R} \quad (\text{I})$			
in welcher			40
R für 2-Ethyl-hexyl oder für Isopropyl steht,			
— mindestens einem agrochemischen Wirkstoff und			
— üblichen Zusatzstoffen.			
4. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von agrochemischen Wirkstoffen zu Laurinsäureestern der Formel (I) zwischen 1 : 0,01 und 1 : 1000 liegt.			45
5. Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 3 auf die Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringt.			
6. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 3 zur Behandlung von Pflanzen.			
7. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Laurinsäureester der Formel (I), agrochemische Wirkstoffe und übliche Zusatzstoffe vermischt.			50

55

60

65

- Leerseite -